

Attorney Docket: 225/50240
PATENT



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: JENS MUELLER ET AL.

Serial No.: 09/919,608

Group Art Unit:

Filed: AUGUST 1, 2001

Examiner:

Title: DEVICE FOR TREATING A FUEL/COOLANT MIXTURE

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231


Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 10037402.6, filed in Germany on August 1, 2000, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

November 13, 2001



Vincent J. Sunderdick
Registration No. 29,004

CROWELL & MORING, LLP
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202) 628-8844



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 37 402.6

Anmeldetag: 01. August 2000

Anmelder/Inhaber: DaimlerChrysler AG,
Stuttgart/DE

Bezeichnung: Vorrichtung zur Aufbereitung eines Kohlen-
wasserstoff-Wasser-Gemischs

IPC: H 01 M 8/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. September 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S MB 4812P/DE
10.05.2000 Lo/Se

Vorrichtung zur Aufbereitung eines Kohlenwasserstoff-
Wasser-Gemischs

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Aufbereitung eines Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs in einem Brennstoffzellen-System nach der im Oberbegriff von Anspruch 1 näher definierten Art.

Aus der gattungsgemäßen DE 198 07 878 A1 ist ein Brennstoffzellen-System mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum bekannt. Die beiden Räume sind durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt, wobei dem Kathodenraum sauerstoffhaltiges Gas zugeführt wird, und wobei dem Anodenraum ein flüssiges Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugeführt wird. Der Anodenraum ist dabei Bestandteil eines Kreislaufes, welcher zusätzlich noch einen Kühler, einen Gasabscheider und eine Pumpe umfaßt. Dieser Anodenkreislauf des Brennstoffzellen-Systems ist außerdem in einen Umwälzkreis und einen Kühlkreis aufgeteilt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist in dem Kühlkreis stromaufwärts des Gasabscheiders ein Ionentauscher vorgesehen.

Da es bei einem derartigen Einsatzfall um die Entfernung von Kationen und Anionen aus dem Kühlmit-

tel/Brennstoff-Gemisch geht, muß zum Beispiel ein stark basischer Ionentauscher entsprechend groß ausgeführt werden, um nicht durch das üblicherweise mitgeführte in der flüssigen Phase gelöste CO_2 bereits nach einer sehr kurzen Betriebsdauer voll beladen zu sein. Außerdem stellen die in dem Gemisch vorliegenden Temperaturen ein Problem dar, da handelsübliche und damit kostengünstige Ionentauschersysteme für die in einem derartigen Brennstoffzellen-System auftretenden Betriebstemperaturen nicht geeignet sind und deshalb jeweils eine Kühlung des sie durchströmenden Gemischs vor dem Eintritt in den eigentlichen Ionentauscher erforderlich machen. Deshalb kann der Ionentauscher in nachteiliger Weise nicht unmittelbar vor dem Anodenraum plaziert werden.

Ein ähnlich aufgebautes System, welches ebenfalls die Aufbereitung von Wasser in einem Brennstoffzellen-System beschreibt, ist in der US 5,980,716 beschrieben. Das System weist dabei eine Ionentauschereinrichtung auf Basis eines Harzionentauschers und eines Elektrodeionisierungssystems auf. Auch hier gelten vergleichbare Nachteile, wie bereits oben beschrieben, wobei hier zur Lösung der Problematik ein sehr aufwendiges Entgasungs- und Filtersystem ausgebildet ist, bei welchem CO_2 und in dem im Kühlwasser auftretendes Eisenoxyd vor dem Erreichen der Ionentauschereinrichtungen entfernt werden.

Außerdem beschreibt die US 5,425,858 und in einer entsprechenden Weiterentwicklung davon die US 5,954,937 eine Vorrichtung zur kapazitiven Deionisierung und elektrochemischen Reinigung eines Stoffstroms. Der Aufbau einer derartigen Vorrichtung besteht aus stackartig übereinander gestapelten Zellen, durch welche der Stoffstrom geleitet wird. Jede der Zellen weist

zwei Elektroden mit einer vergleichsweise großen Oberfläche auf. Diese Elektroden sind elektrisch in der Art verschaltet, daß es zu einem Feld zwischen ihnen kommt. Die in dem Stoffstrom befindlichen aufgeladenen Stoffe werden von diesem Feld entsprechend beeinflußt und zu der jeweiligen Elektrode abgelenkt. Der Stoffstrom, welcher die Anlage verläßt, ist dann von elektrisch leitenden Stoffen befreit, da diese an den einzelnen Elektroden zurückbleiben.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur Aufbereitung eines Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs in einem Brennstoffzellen-System zu schaffen, welche sicherstellt, daß die Ionenkonzentration des zumindest teilweise in einem Kreislaufsystem zirkulierenden Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs unter einem für eine Membran in einem Anodenraum einer Brennstoffzelle des Brennstoffzellen-Systems kritischen Niveau bleibt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 genannten Merkmale gelöst.

Durch die Anordnung des Ionentauschers in dem Bypass kann jeweils sichergestellt werden, daß ein Teil des zirkulierenden Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs jeweils durch den Ionentauscher fließt und dort von den von ihm transportierten Ionen befreit wird. Dadurch, daß dieser, in dem Bypass fließende Teil des Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs, von den Ionen befreit ist und danach wieder mit dem Hauptstrom des Kreislaufs zusammenfließt, kann erreicht werden, daß auch die Ionenkonzentration in dem im Hauptstrom fließenden Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch reduziert wird.

Durch die steuer- oder regelbare Ventileinrichtung

kann dabei das Verhältnis der Volumenströme zwischen dem Hauptstrom und dem Bypass derart eingestellt werden, daß die in dem Bypass stattfindende Reduzierung der Anzahl an Ionen in dem Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch ausreicht, damit es in dem Kreislauf nicht zu einer Konzentration an Ionen kommt, welche für einzelne Bauteile des Kreislaufsystems, insbesondere eine Membran in dem Anodenraum der Brennstoffzelle, kritisch sein könnte.

Außerdem bietet die Vorrichtung den Vorteil, daß die Ionentauschereinrichtung vergleichsweise klein ausgelegt werden kann, da der sie durchströmende Volumenstrom im Bereich des Bypass, im Verhältnis zu dem den gesamten Kreislauf durchströmenden Volumenstrom, sehr gering ist.

Durch die Entfernung der ionischen Stoffe aus dem Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch, ergibt sich der besondere Vorteil, daß Ablagerungen auf der Membran vermieden werden können, welche zu einer Alterung oder zu der Zerstörung der Membran führen könnten. Außerdem können die Ionen unter Anwesenheit bestimmter anderer Stoffe, beispielsweise CO_2 , Verbindungen eingehen, welche ausfallen und entsprechende Verschmutzungen in dem Brennstoffzellen-System hervorrufen könnten.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die Ionentauschereinrichtung dabei als kapazitives Deionisierungssystem oder als Elektrodeionisierungssystem ausgebildet.

Diese beiden alternativen, vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung ermöglichen dabei neben einem Abscheiden der Ionen aus dem durch den Bypass laufenden Volumenstrom auch ein zumindest teilweises Ausscheiden

des in der Flüssigkeit in Form von Kohlensäure gelösten CO_2 .

Dies ermöglicht wiederum den Vorteil, daß die Aggressivität des Gemischs, welche durch das gelöste CO_2 ansteigt und für Korrosionserscheinungen im Bereich des Brennstoffzellen-Systems sorgen kann, vermindert wird.

Außerdem ergeben sich durch die Reduzierung der leitenden Bestandteile in dem Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch weitere Vorteile dadurch, daß dessen Leitfähigkeit durch die Entfernung der Ionen und des gelösten CO_2 vermindert wird, was zu einer Verringerung der unerwünschten Kriechströme in dem Brennstoffzellen-System führt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus den anhand der Zeichnung nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispielen.

Es zeigt:

Fig. 1 einen stark schematisierten Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2 einen stark schematisierten Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einer alternativen Ausführungsform;

Fig. 3 einen stark schematisierten Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einer weiteren alternativen Ausführungsform; und

Fig. 4 einen stark schematisierten Aufbau der erfin-

dungsgemäßen Vorrichtung in einer Ausführungsform mit mehreren Ionentauschern.

Fig. 1 zeigt eine Brennstoffzelle 1 mit einem Anodenraum 2 und einem Kathodenraum 3. Der Kathodenraum 3 wird von einem sauerstoffhaltigem Gas, beispielsweise Luft, durchströmt. Der Anodenraum 2 ist durch eine protonenleitende Membran von dem Kathodenraum 3 getrennt. Die eigentliche Funktionsweise der Brennstoffzelle 1 ist für die Erfindung nicht weiter relevant und daher nicht näher erläutert.

Der Anodenraum 2 ist Teil eines Kreislaufsystems 5, in welchem ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch zumindest teilweise zirkuliert und dabei als Brennstoff und als Kühlmittel dient. Das Kreislaufsystem 5 weist ein hier prinzipmäßig dargestelltes Ausdehnungsgefäß 6 auf, welche außerdem einen nicht dargestellten Gasabscheider enthalten kann. Außerdem zeigt das Kreislaufsystem 5 eine Gemischfördereinrichtung 7 bzw. Pumpe 7. Nach der Pumpe 7 wird das Kreislaufsystem 5 in einen Hauptstrom 8 und einen Bypass 9 aufgeteilt. In einer Ventileinrichtung 10, welche beispielsweise als steuer- oder regelbares Drehschieberventil ausgebildet ist, werden der Hauptstrom 8 und der Bypass 9 wieder zusammengeführt und das Kreislaufsystem führt zurück zum Anodenraum 2 der Brennstoffzelle 1. Die hier dargestellte beispielhafte Reihenfolge der Elemente 2, 6, 7, 8+9 des Kreislaufs 5 kann selbstverständlich auch verändert werden ohne das Grundprinzip der Erfindung zu beeinflussen.

Der gesamte Aufbau stellt dabei ein Brennstoffzellen-System, insbesondere ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-(DMFC)-System dar.

Im Bereich des Bypass 9 ist eine Ionentauschereinrichtung 11 angeordnet. Gemäß dem Ausführungsbeispiel von Fig. 1 ist es besonderes günstig, wenn die Ionentauschereinrichtung 11 entweder als kapazitives Deionisierungssystem (CDI) oder als Elektrodeionisierungssystem (EDI) ausgeführt ist. Diese beiden an sich bekannten Arten von Deionisierungssystemen, bei denen der zu deionisierende Volumenstrom durch entsprechend angeordnete elektrische Felder strömt, durch welche die Ionen dann zu einer jeweiligen Elektrode abgeführt werden, bietet die Möglichkeit, daß er unabhängig von der Art der Ionen, und im Falle von CDI zum großen Teil unabhängig von der Temperatur des ihn durchströmenden Stoffstroms, hier also des Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs, seine volle Funktionsfähigkeit entfalten kann. Außerdem können durch Aufbauten mit einem EDI oder einem CDI zumindest Teile des in dem Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs gelösten CO_2 mit entfernt werden. Durch diese Entfernung der Kohlensäure kann die Aggressivität des Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs gegenüber Leitungselementen oder dergleichen reduziert werden.

Prinzipiell ist für den Aufbau gemäß Fig. 1 auch jede andere Art von Ionentauschereinrichtungen 11 denkbar, so daß hier beispielsweise auch Harzbettionentauscher eingesetzt werden können. Da Harzbettionentauscher und EDI jedoch derzeit prinzipbedingt noch keine so hohen Betriebstemperaturen aushalten, wie das oben genannte CDI, muß im Falle eines Harzbettionentauschers oder einer EDI-Komponente der Volumenstrom in dem Bypass 9 so geregelt werden, daß hier keine Temperaturen oberhalb der jeweiligen maximal zulässigen Betriebstemperaturen auftreten ($V_{\text{Bypass}} = 0$, wenn $T_{\text{Medium}} > T_{\text{max. Betrieb}}$). Dies kann beispielsweise über eine Temperaturregelung der Ventileinrichtung 10 erfolgen.

Fig. 2 zeigt eine weitere Alternative, die prinzipiell mit allen Ionentauschereinrichtungen 11 realisiert werden kann, hier jedoch insbesondere für den Einsatz mit Harzbettionentauschern vorgesehen ist. Dabei befindet sich in Strömungsrichtung vor dem Harzbettionentauscher bzw. der Ionentauschereinheit 11 ein Kühlwärmetauscher 12, welcher die Temperatur des in dem Bypass 9 strömenden Volumenstroms in der Art abkühlt, daß ein Betrieb der entsprechenden Ionentauschereinheit 11 problemlos möglich ist.

Außerdem zeigt der Aufbau gemäß Fig. 2 einen optionalen Heizwärmetauscher 13, welcher sich gegebenenfalls nach der Ionentauschereinheit 11 anschließen kann. Dieser optionale Heizwärmetauscher 13 wird dann erforderlich, wenn der Volumenstrom nach der Ionentauschereinheit 11 aufgrund der danach geforderten Betriebsparameter wieder aufgeheizt werden muß.

Üblicherweise kann auf einen derartigen Heizwärmetauscher 13 jedoch verzichtet werden, da der durch den Bypass 9 strömende Volumenstrom im Verhältnis zu dem Hauptstrom 8 so gering ist, daß die vergleichsweise kleine Verringerung der Temperatur des gesamten Volumenstroms nach dem Zusammenfließen des durch den Bypass 9 fließenden Volumenstroms und des Hauptstroms 8 vernachlässigbar ist.

Da die Harzbettionentauscher vergleichsweise aufwendige Konstruktionen darstellen, deren Harze gelegentlich regeneriert oder ausgetauscht werden müssen, ist es hier besonders günstig, daß der erforderliche Ionentauscher 11 durch die Existenz des Bypass 9 sehr klein ausgebildet sein kann. Je nach Anforderungen an die zu entfernende Ionenart werden geeignete Harzbettionen-

tauscher in der Leitung angeordnet (Kationentauscher, Anionentauscher, beide zusammen oder Mischbettharze), die für eine ausreichende Absenkung der Ionenkonzentration im Kreislaufsystem 5 sorgen.

Alternativ dazu kann selbstverständlich auch ein Mischbettharzaustauscher vorgesehen sein, welcher sowohl Kationen als auch Anionen aus dem Volumenstrom eliminieren kann.

Gegebenenfalls kann es aus wartungstechnischen Gründen auch sinnvoll und günstig sein, einen Kationentauscher und einen Anionentauscher 11a, 11b als zwei eigenständige Teile als Ionentauschereinheit 11 in den Bypass 9 zu integrieren. Dabei kann dann je nach Bedarf der Anionen- oder Kationenaustauscher in seiner Größe speziell dimensioniert werden. Dieses Ausführungsbeispiel ist in Fig. 3, in der an die vorhergehenden Figuren angelehnten schematischen Darstellung, aufgezeigt.

Fig. 4 zeigt nun eine weitere Alternative, welche eine Anpassung der Ionentauschereinheit, die hier aus zahlreichen Einzelionentauschern 111 bis 114 besteht, darstellt. Sämtliche dieser, in unterschiedlichen Bypassleitungen 91 bis 94 angeordneten Ionentauschereinheiten 111 bis 114, zeigen dabei einen vergleichbaren Aufbau wie die eingangs beschriebenen Aufbauten aus Bypass 9, Ionentauscher 11 und Ventileinrichtung 10. Bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 4 ist jede der Bypassleitungen 91 bis 94 über eine eigene steuer- oder regelbare Ventileinrichtung 101 bis 103 mit dem Hauptstrom 8 oder einem benachbart angeordneten Bypass 91, 92, 93 verbunden.

Je nach zu deionisierenden Volumenstrom kann dann jeweils eine der Ionentauschereinheiten 111 bis 114 oder

auch mehrere der entsprechenden Ionentauschereinheiten eingesetzt werden.

Auch bei diesem Aufbau gemäß Fig. 4 kann jede einzelne der Ionentauschereinheiten 111 bis 114 entweder als EDI, als CDI oder als Harzbettionentauscher ausgebildet sein. Beim Einsatz mit Harzbettionentauschern kann ein derartiger Aufbau außerdem sehr günstig sein, da hier ein gegebenenfalls beladener Ionentauscher bei einem vorliegenden Teillast-Volumenstrom einfach nicht mehr betrieben werden kann, bis eine Wartung erfolgt ist.

In allen dargestellten Ausführungsbeispielen kann die Ventileinrichtung 10 bzw. die Ventileinrichtung 101 bis 103 als Drehschieberventil ausgebildet sein, welches durch einen Hilfsantrieb betätigt wird und mittels einer Rechneinheit oder dergleichen in Abhängigkeit der erforderlichen Volumenströme und/oder in Abhängigkeit der Temperatur des Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs gesteuert oder geregelt werden kann.

Das CDI-Verfahren kann aufgrund seiner Temperaturbeständigkeit auch direkt im Hauptstrom angeordnet werden.

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S MB 4812P/DE
10.05.2000 Lo/Se

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Aufbereitung eines Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs in einem Brennstoffzellen-System, insbesondere in einem Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System, wobei das Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch zumindest teilweise in einem Kreislaufsystem zirkuliert, wobei das Kreislaufsystem wenigstens eine Gemischfördereinrichtung, einen Anodenraum einer Brennstoffzelle des Brennstoffzellen-Systems und wenigstens eine Ionentauschereinrichtung aufweist,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ionentauschereinrichtung (11) in einem parallel zu einem Hauptstrom (8) des Kreislaufs (5) verlaufenden Bypass (9) angeordnet ist, wobei der Hauptstrom (8) und der Bypass (9) in Durchströmungsrichtung nach der Ionentauschereinrichtung (11) mittels einer steuer- oder regelbaren Ventileinrichtung (10) wieder zusammengeführt sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ionentauschereinrichtung (11) als kapazitives Deionisierungssystem (CDI) ausgebildet ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ionentauschereinrichtung (11) als Elektrodeionisierungssystem (EDI) ausgebildet ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ionentauschereinrichtung (11) als wenigstens
ein Harzbettionentauscher ausgebildet ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Harzbettionentauscher als Kationentauscher
ausgebildet ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Harzbettionentauscher als Mischbettharzaustau-
scher ausgebildet ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ionentauschereinrichtung (11) wenigstens einen
als Kationentauscher (11a) ausgebildeten Harzbet-
tionentauscher und wenigstens einen als Anionen-
tauscher (11b) ausgebildeten Harzbettionentauscher
aufweist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ventileinrichtung (10) in Abhängigkeit einer
Temperatur des Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs
steuer- oder regelbar ist.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
in Durchströmungsrichtung vor der Ionentau-
schereinrichtung (11) ein Kühl-Wärmetauscher (12)
in dem Kreislauf (5) angeordnet ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9
dadurch gekennzeichnet, daß
in Durchströmungsrichtung nach der Ionentauschereinrichtung (11) ein Heiz-Wärmetauscher (13)
angeordnet ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Heiz- und/oder Kühl-Wärmetauscher (12,13) im
Bereich des Bypass (9) angeordnet sind.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11
dadurch gekennzeichnet, daß
die Ventileinrichtung (10) als Drehschieberventil
ausgebildet ist.

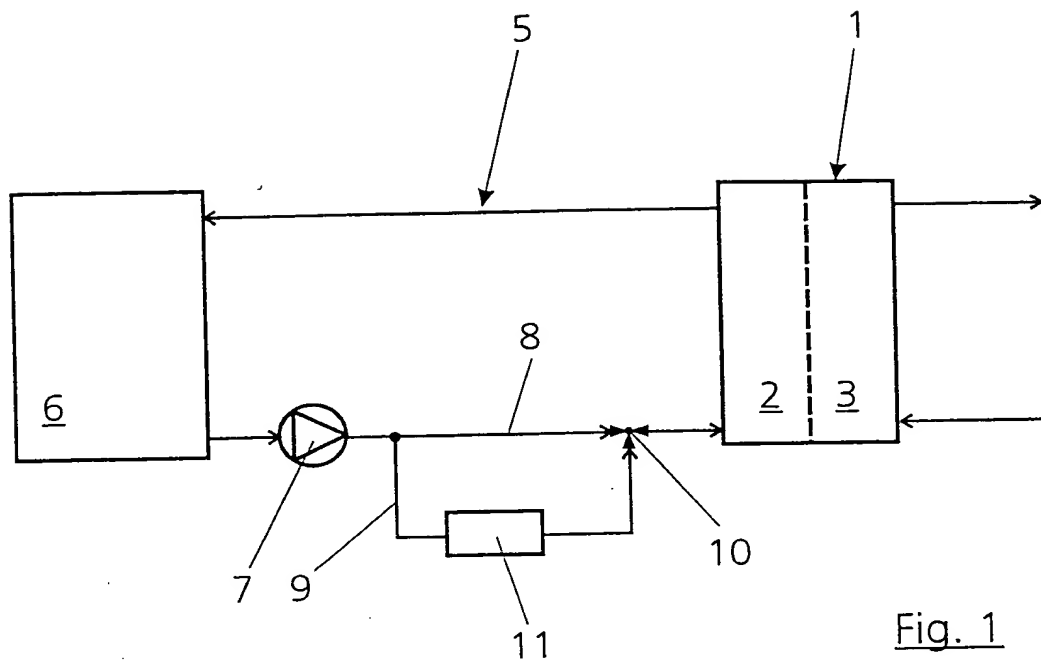


Fig. 1

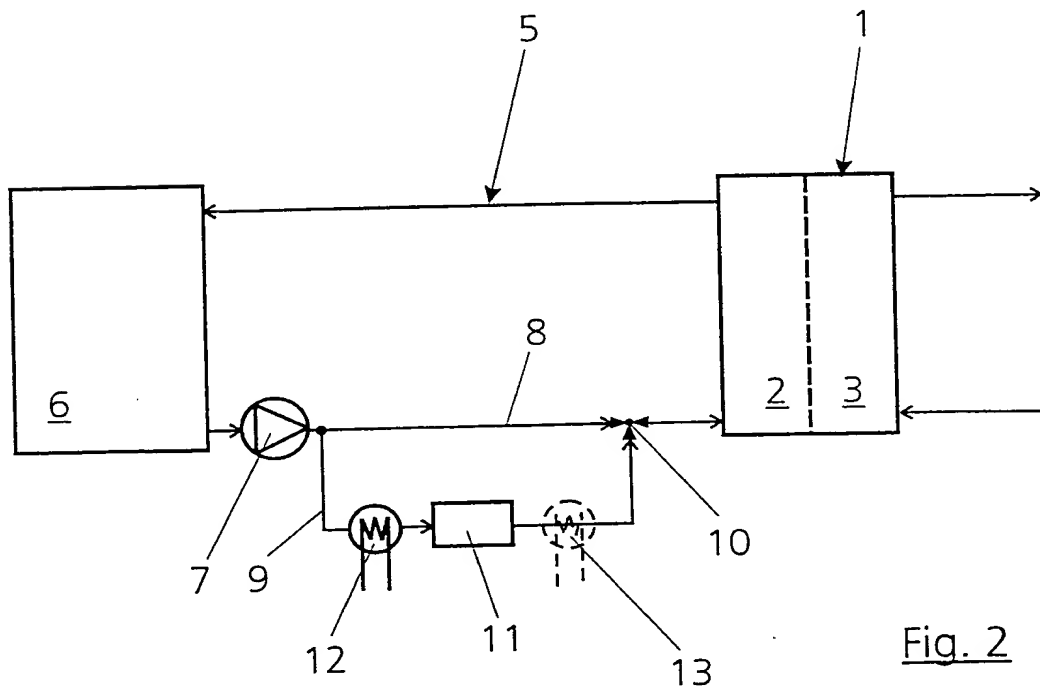


Fig. 2

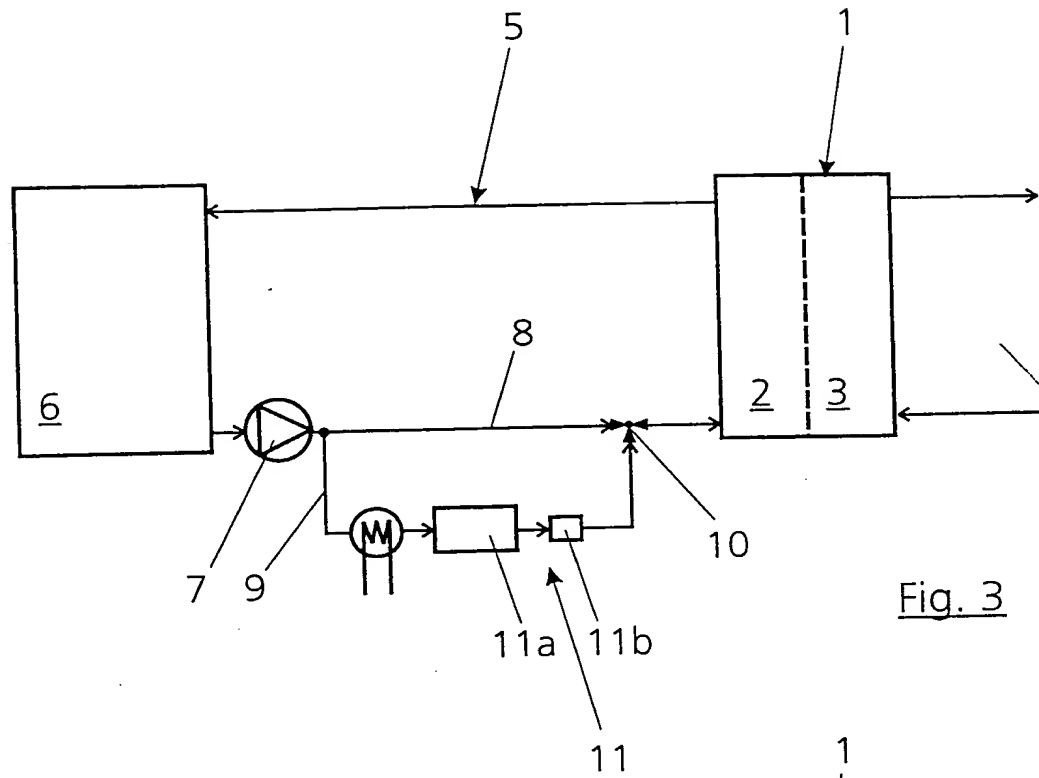


Fig. 3

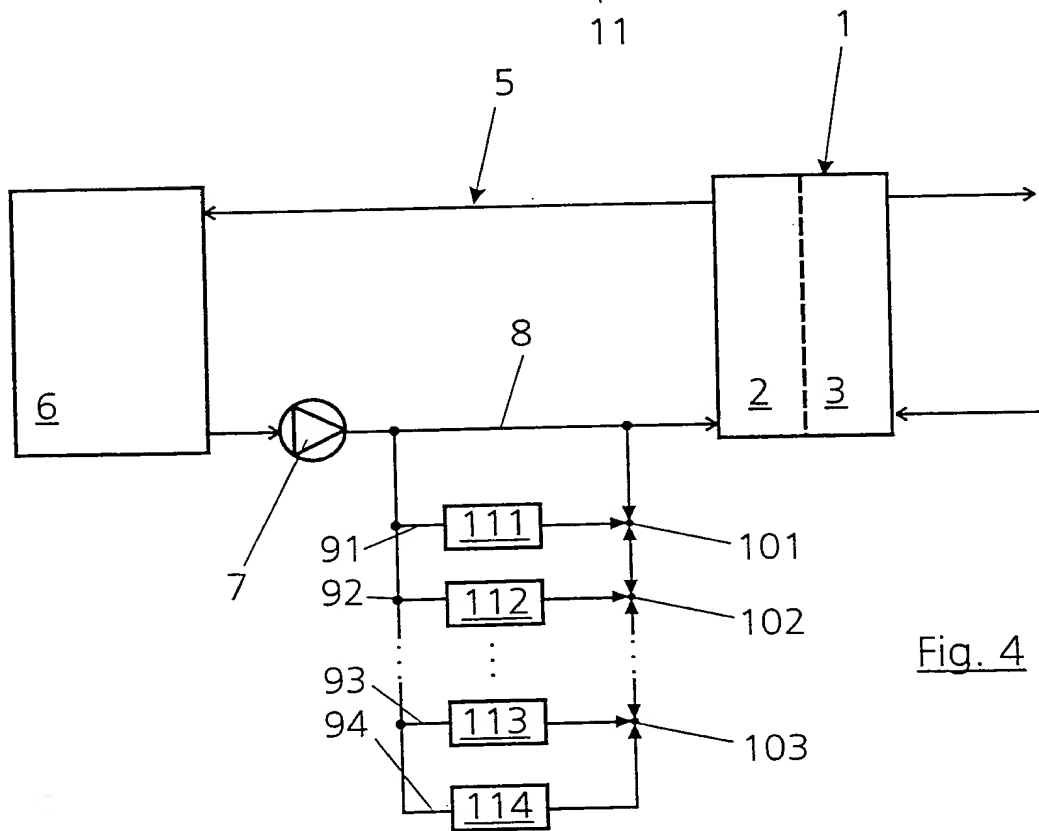


Fig. 4

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S MB 4812P/DE
10.05.2000 Lo/Se

Zusammenfassung

Vorrichtung zur Aufbereitung eines Kohlenwasserstoff- Wasser-Gemischs

Eine Vorrichtung dient zur Aufbereitung eines Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemischs in einem Brennstoffzellen-System. Bei dem Brennstoffzellen-System handelt es sich dabei insbesondere um ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System. Das Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch zirkuliert zumindest teilweise in einem Kreislaufsystem. Das Kreislaufsystem weist wenigstens eine Gemischfördereinrichtung, einen Anodenraum einer Brennstoffzelle des Brennstoffzellen-Systems und wenigstens eine Ionentauschereinrichtung auf. Die Ionentauschereinrichtung ist in einem parallel zu einem Hauptstrom eines Kreislaufs verlaufenden Bypass angeordnet, wobei der Hauptstrom und der Bypass in Durchströmungsrichtung nach der Ionentauschereinrichtung mittels einer steuer- oder regelbaren Ventileinrichtung wieder zusammengeführt sind.